

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-048340

(43)Date of publication of application : 18.02.2000

(51)Int.Cl.

G11B 5/62  
G11B 5/842  
H01F 1/047

(21)Application number : 11-210741

(71)Applicant : INTERNATL BUSINESS MACH  
CORP <IBM>

(22)Date of filing : 26.07.1999

(72)Inventor : BLACK CHARLES T  
GATES STEPHEN M  
MURRAY CHRISTOPHER B  
SUN SHOUHENG

(30)Priority

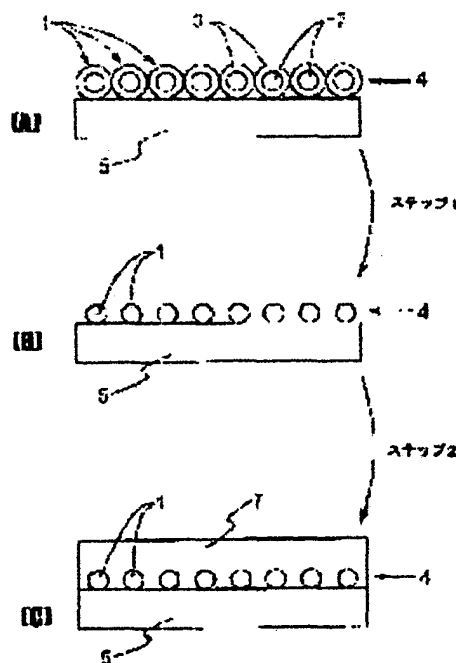
Priority number : 98 127453 Priority date : 31.07.1998 Priority country : US

## (54) MAGNETIC MEMORY MEDIUM COMPRISING NANO PARTICLE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method to form periodical arrangement of magnetic nano particles into a layer (which may be a single layer or multilayer) with high regularity and to stabilize the arrangement above described on a substrate.

**SOLUTION:** Magnetic nano particles having substantially uniform diameter are arranged at substantially uniform interval on the surface of a substrate 5. The nano particles consist of a magnetic material selected from a group of elements of Co, Fe, Ni, Mn, Sm, Nd, Pr, Pt and Gd, intermetallic compds. of the above elements, binary alloys of the above elements, ternary alloys of the above elements, Fe oxides containing at least one kind of element above described except for Fe, barium ferrite and strontium ferrite. A wear-resistant coating film is preferably deposited so as to adhere the nano particles to the substrate 5 and to maintain the substantially uniform interval.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.08.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-48340  
(P2000-48340A)

(43) 公開日 平成12年2月18日 (2000.2.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 1 1 B	5/62	G 1 1 B	5/62
	5/842		5/842
H 0 1 F	1/047	H 0 1 F	1/06
			Z
			J

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-210741  
(22) 出願日 平成11年7月26日 (1999.7.26)  
(31) 優先権主張番号 09/127453  
(32) 優先日 平成10年7月31日 (1998.7.31)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390009531  
インターナショナル・ビジネス・マシー  
ズ・コーポレーション  
INTERNATIONAL BUSIN  
ESS MACHINES CORPO  
RATION  
アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州  
アーモンク (番地なし)  
(74) 代理人 100086243  
弁理士 坂口 博 (外1名)

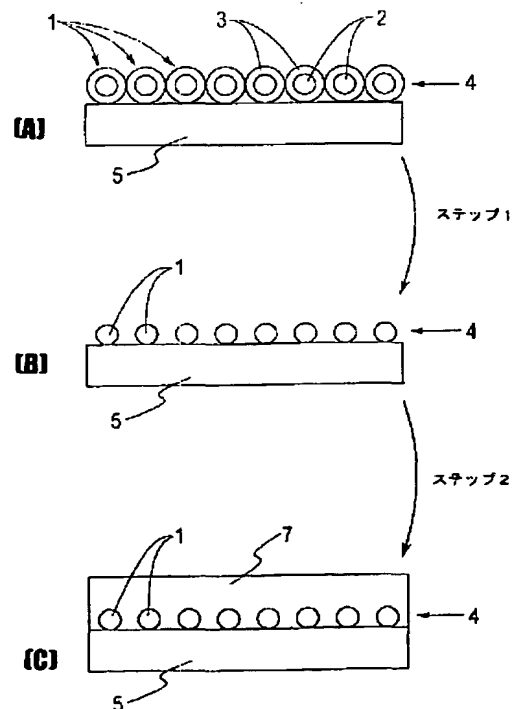
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ粒子で形成された磁気記憶媒体

(57) 【要約】

【課題】 磁性ナノ粒子の層状 (単層または多層でもよい) の高度に規則的な周期的配列を作成し、基板表面上の前記配列を安定化する方法を提供すること。

【解決手段】 基板の表面上に、実質的に均一な直径の磁性ナノ粒子を実質的に均一な間隔で配置する。このナノ粒子は、元素Co、Fe、Ni、Mn、Sm、Nd、Pr、Pt、Gd、前記元素の金属間化合物、前記元素の二元合金、前記元素の三元合金、Fe以外の少なくとも1種の前記元素をさらに含むFe酸化物、バリウム・フェライトおよびストロンチウム・フェライトからなる群から選択された磁性材料から形成される。このナノ粒子を基板に接着し、その実質的に均一な間隔を維持するために、好ましくは耐摩耗性の被覆を付着する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 a) 表面を有する基板と、

b) 前記表面上に実質的に均一な間隔に配置され、50 nmを超えない実質的に均一な直径を有し、元素 Co、Fe、Ni、Mn、Sm、Nd、Pr、Pt、Gd、前記元素の金属間化合物、前記元素の二元合金、前記元素の三元合金、Fe 以外の少なくとも 1 種の前記元素をさらに含む Fe 酸化物、バリウム・フェライト、およびストロンチウム・フェライトからなる群から選択された磁性材料を含む粒子の層と、

c) 前記粒子を囲み、前記表面に付着して前記の実質的に均一な間隔で維持するための被覆と、を含む磁気記憶媒体。

【請求項 2】 前記磁気記憶媒体が、前記粒子上に配置された耐摩耗性被覆を備える、請求項 1 に記載の磁気記憶媒体。

【請求項 3】 前記粒子が金、銀、白金、およびパラジウムからなる群から選択された貴金属材料で被覆される、請求項 1 に記載の磁気記憶媒体。

【請求項 4】 前記耐摩耗性被覆が、ダイヤモンド様炭素、アモルファス炭素、アモルファス・シリコン、酸化アルミニウム、および酸化ケイ素からなる群から選択された材料を含む、請求項 2 に記載の磁気記憶媒体。

【請求項 5】 前記層が前記粒子の単層を含む、請求項 1 に記載の磁気記憶媒体。

【請求項 6】 前記層が、前記基板の前記表面から複数の距離に実質的に均一な間隔で配置された粒子で形成された多層を含む、請求項 1 に記載の磁気記憶媒体。

【請求項 7】 前記粒子層と前記基板との間に前記基板の前記表面の少なくとも一部を覆う選択されたパターンで配置され、前記表面を覆う前記選択されたパターンで前記粒子を優先的に引きつけて保持するように適合された親和性材料を含む親和性層を備える、請求項 1、5 または 6 のいずれか 1 つに記載の磁気記憶媒体。

【請求項 8】 前記親和性材料は、式  $X-R-Y$  の二官能性分子を含み、式中 R が 3 ~ 22 個の炭素原子を含むハイドロカーボン鎖およびフルオロカーボン鎖から選択され、X および Y が

スルホン酸	$R-SO_2OH$
スルフィン酸	$R-SOOH$
ホスフィン酸	$R_2POOH$
ホスホン酸	$R-OPO(OH)_2$
カルボン酸	$R-COOH$
チオール	$R-SH$
トリスメトキシシラン	$R-Si(OCH_3)_3$
トリエトキシシラン	$R-Si(OCH_2CH_3)_3$
トリクロロシラン	$R-SiCl_3$

から選択される、請求項 7 に記載の磁気記憶媒体。

【請求項 9】 前記基板の前記表面が二酸化ケイ素であり、前記粒子が、金、銀、白金、およびパラジウムから

なる群から選択された貴金属で被覆され、前記親和性材料が式  $(CH_3O)_3Si-CH_2-CH_2-CH_2-SH$  を有するトリスメトキシシリルプロパンチオールを含む、請求項 8 に記載の磁気記憶媒体。

【請求項 10】 前記粒子が 20 nmを超えない直径を有する、請求項 1 に記載の磁気記憶媒体。

【請求項 11】 前記粒子がその平均の 10%未満の標準偏差で特徴付けられる直径を有する、請求項 1 に記載の磁気記憶媒体。

【請求項 12】 前記層がさらに、前記被覆の上に配置された前記粒子の第 2 の単層を含む、請求項 5 に記載の磁気記憶媒体。

【請求項 13】 a) 50 nmを超えない実質的に均一な直径を有し、元素 Co、Fe、Ni、Mn、Sm、Nd、Pr、Pt、Gd、前記元素の金属間化合物、前記元素の二元合金、前記元素の三元合金、Fe 以外の少なくとも 1 種の前記元素をさらに含む Fe 酸化物、バリウム・フェライト、およびストロンチウム・フェライトからなる群から選択された磁性材料を含み、有機安定剤材料で被覆した磁性粒子の溶媒中分散液を調製するステップと、

b) 前記基板の前記表面に前記分散液を塗布するステップと、

c) 前記溶媒を蒸発させて、前記基板の前記表面上に前記有機安定剤材料で被覆され、前記有機安定剤材料により前記表面上に実質的に均一な間隔に維持された前記磁性粒子の層を形成するステップとを含む、基板の表面上に磁気記憶媒体を形成する方法。

【請求項 14】 d) 前記有機安定剤材料を除去するステップと、

e) 前記粒子の上に接着性被覆を付着させ、それを前記の実質的に均一な間隔に維持するステップとをさらに含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】 前記有機安定剤材料を除去するステップ (d) が、加熱、ドライ・エッチング、および真空の少なくとも 1 つを用いて実施される、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】 前記有機安定剤材料が、式  $R-X$  の長鎖有機化合物を含み、式中 R が 1) 6 ~ 22 個の炭素原子を含む直鎖または分岐状のハイドロカーボン鎖、および 2) 6 ~ 22 個の炭素原子を含む直鎖または分岐状のフルオロカーボン鎖からなる群から選択されたものであり、X がカルボン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、スルホン酸、スルフィン酸、およびチオールから選択される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 17】 前記有機安定剤材料がオレイン酸を含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 18】 前記接着性被覆が、ダイヤモンド様炭素、アモルファス炭素、アモルファス・シリコン、酸化アルミニウム、および酸化ケイ素からなる群から選択さ

れた耐摩耗性材料を含む、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 19】ステップ (b) の前に、前記基板の前記表面の少なくとも一部を覆って選択されたパターンで親和性層を塗布する別のステップを含み、前記親和性層が前記表面上の前記の選択されたパターンで前記粒子を優先的に引きつけ、かつ保持するように選択された親和性材料からなり、前記親和性材料が式  $X-R-Y$  の二官能性分子を含み、式中  $R$  が 3 ～ 22 個の炭素原子を含むハイドロカーボン鎖およびフルオロカーボン鎖から選択され、 $X$  および  $Y$  が

スルホン酸	$R-SO_2OH$
スルフィン酸	$R-SOOH$
ホスフィン酸	$R_2POOH$
ホスホン酸	$R-OPO(OH)_2$
カルボン酸	$R-COOH$
チオール	$R-SH$
トリスメトキシシラン	$R-Si(OCH_3)_3$
トリエトキシシラン	$R-Si(OCH_2CH_3)_3$
トリクロロシラン	$R-SiCl_3$

からなる群から選択される、請求項 13 に記載される方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非常に高い情報ビット記憶密度の磁気記憶媒体に関する。より詳細には、本発明は磁性ナノ粒子を利用して基板上に層を形成する磁気記憶媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】関連出願の相互参照

本出願は、クリストファ・B・マレイ (Christopher B. Murray) およびショウヘン・スン (Shouheng Sun) により本願と同日に出願され、参照により本出願に合体される、「METHOD OF PRODUCING NANOPARTICLES OF TRANSITION METALS」と題する、米国特許出願第 09/127,005 号 (IBM 整理番号 Y09-98-169) に関連する。

【0003】基板のパターン化は集積回路およびデータ記憶媒体の製造にとって重要である。0.1 ミクロン (100 nm) 未満の寸法に対する従来のリソグラフィ・パターン化の限界は周知であり、S. オカザキ (Okazaki) の総説「Lithography for ULSI」(Proceedings of SPIE, 2440 巻, 18 ページ) にも記述されている。深紫外 (「DUV」) の光源による光リソグラフィは約 0.05 ミクロン (50 nm) までのフィーチャ・サイズの回路および媒体の製造に有効であると期待されるが、それより小さいサイズについては期待できない。現時点では、現在のリソグラフィ・フィーチャ・サイズよりはるかに小さい 1 ～ 50 nm スケールの固体基板の横方向パターン化/テキスチャ化のための安価な方法はない。

【0004】DUV 光リソグラフィは現在 50 nm の横方向寸法への拡張が期待されているが、このような拡張は不確かで、おそらく高価である。50 nm 未満の寸法では X 線リソグラフィおよび極紫外リソグラフィが考慮されているが、両者とも (線源および支援光学系の両方に) 膨大な資本投資を要する。電子ビームおよび走査プローブによるリソグラフィを含む直接書込みシステムが開発中であるが、パターン化工程が順次的な性質のものであるため、これらは遅すぎて製造に使用できない。マイクロコンタクト印刷およびナノ・インプリント・リソグラフィは 50 nm およびその付近のフィーチャ・サイズに多少有望な新しいパターン化技法であるが、これらの方法は現在十分に実証されていない。リソグラフィを必要とせず、50 nm 未満のフィーチャ・サイズに適した横方向パターン化のための安価で大面積の方法を持つことが望ましい。

【0005】上に磁性粒子の被覆を有するテープまたはディスクなどの磁気記憶媒体の場合、いくつかの難点のために高密度の実施が妨げられている。たとえば、通常の磁性粒子の被覆がフレキシブル媒体上に塗布される場合、個々の粒子の直径の幅広い変動のために最小情報ビット記憶サイズが大きくなり、したがって達成可能な面積当たりの情報ビット記憶密度が低下する。「ハード・ドライブ」ディスクとも呼ばれる従来の剛性磁気記憶媒体の場合、磁性膜はスパッタ付着によって付着されることが多い。得られる粒子サイズおよび粒子間隔の分布が広がるので、実効面積ビット密度が低くなり、望ましくない低い信号対雑音比を生ずる。粒子直径の大きさおよび均一性が好適である場合でも、粒子の強い磁気相互作用により互いに磁氣的に引きつけ合う粒子が凝集して粒子の塊を作るので、最小情報ビット記憶サイズが著しく増大し、それにより達成可能な面積当たりの情報記憶ビット密度 (たとえば、平方インチ当たりのビット数で測定) が低下する。事実、西暦 2010 年までには平方インチ当たり 40 ギガビットを達成すると期待する開発者がいるが、現在達成可能な面積当たり情報記憶ビット密度は平方インチ当たり約 10 ギガビットである。

【0006】直径が 5 ～ 50 nm の範囲の (コバルトなどの) 単分散磁性粒子を作る方法が、マレイらの本発明と同時に出願された前記の米国特許出願第 09/127,005 号 (Y0998-169) に記載されている。具体的には、このマレイらの特許出願は、平均直径  $D = 8 \sim 10$  nm で、サイズ分布の標準偏差が 5% である磁性コバルト (Co) 粒子の形成を記載している。

【0007】ラテックスまたは他のポリマー製の 40 ～ 70 nm の粒子の自己集合の方法がミケレット (Michel etto) らにより Langmuir, 1995, v. 11, p. 333 に、またデュ (Du) らにより Langmuir, 1997, v. 11, p. 2538 に記載されている。小粒子の薄膜を形成する一般的方法がナガヤマ (Nagayama) らの米国特許第 5,505,996

号に記載されている。さらに、5～10nmのサイズの半導体粒子の規則的配列の形成がマレイらによりScience, 1995, v. 270, p. 1335に、またダブシ (Dabbousi) らによりChemistry of Materials, 1994, v. 6, p. 216に記載されている。従来技術のどの引例も、凝集およびその他の問題を引き起こす強い磁性相互作用を有する粒子からの磁性記憶媒体も規則的配列を作る方法も教示していない。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の全般的な目的は、50nmを超えない直径を有する磁性粒子の層状（単層または多層でもよい）の高度に規則的な周期的配列を作成し、このような磁性粒子が磁気相互作用により互いに凝集してこのような規則的な層の形成を妨げようとする強い傾向をもつにもかかわらず、基板表面上の前記配列を安定化することである。

【0009】本発明の別の全般的目的は、前記配列を含むnmスケールの磁性粒子の間の、1～10nm程度の間隔（分離距離）を制御することである。

【0010】本発明の特定の目的は、前記配列中に選択された磁性材料の磁性粒子を使用し、この磁性粒子を丈夫な保護膜でオーバコートし、それによって平方インチ当たり100ギガビットを超え、さらには平方インチ当たり $10^{12}$ ビット（1Tビット）に近づく面積ビット密度を有する磁性記憶媒体を作成することである。

【0011】本発明の他の目的は、（リソグラフィまたは接触印刷でない）簡単な化学的自己集合手順を用いて、基板表面上にnmスケールの粒子の前記の規則的配列を作成することである。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】したがって本発明は、

- a) 表面を有する基板と、
- b) 前記表面上に実質的に均一な間隔で配置された、50nmを超えない実質的に均一な直径を有し、元素Co、Fe、Ni、Mn、Sm、Nd、Pr、Pt、Gd、前記元素の金属間化合物、前記元素の二元合金、前記元素の三元合金、Fe以外の少なくとも1種の前記元素をさらに含むFe酸化物、バリウム・フェライトおよびストロンチウム・フェライトからなる群から選択された磁性材料を含む粒子の層と、
- c) この粒子を囲み、表面に付着して前記の実質的に均一な間隔で維持するための被覆と、を含む磁気記憶媒体を提供する。

【0013】この磁気記憶媒体は、粒子を摩耗から保護するために粒子上に配置された耐摩耗性被覆を備えることが好ましく、この耐摩耗性被覆は、ダイヤモンド様炭素、アモルファス・カーボン、アモルファス・シリコン、酸化アルミニウム、および酸化ケイ素からなる群から選択された材料を含むことが好ましい。任意選択で、この磁性粒子は20nmを超えない実質的に均一な直径

を有し、金、銀、白金、およびパラジウムからなる群から選択された貴金属材料で被覆することができる。

【0014】さらに、この層は基板表面から複数の距離に実質的に均一な間隔で配置された粒子で形成された多層を含むことができる。特定の例示的一形態では、この多層は、間隔を保つための前記被覆を有する第1の粒子の単層、および前記被覆の上に配置された第2の粒子の単層を含むことができる。

【0015】別の実施形態によれば、磁性粒子との間に基板表面の少なくとも一部を覆う選択されたパターンで配置され、基板表面を覆う前記選択されたパターンで前記粒子を優先的に引きつけて保持するように適合された親和性材料からなる親和性層を配置することができる。このような親和性材料は一般に式 $X-R-Y$ で表すことができる二官能性分子を含むことができ、式中XおよびYは活性な末端基、Rは好ましくは3～22個の炭素原子を含む hidrocarbon鎖またはフルオロカーボン鎖である。

#### 【0016】官能基XおよびYは

スルホン酸	$R-SO_2OH$
スルフィン酸	$R-SOOH$
ホスフィン酸	$R_2POOH$
ホスホン酸	$R-OP(O)(OH)_2$
カルボン酸	$R-COOH$
チオール	$R-SH$
トリスメトキシシラン	$R-Si(OCH_3)_3$
トリエトキシシラン	$R-Si(OCH_2CH_3)_3$
トリクロロシラン	$R-SiCl_3$

から選択される。

【0017】基板表面とナノ粒子表面が一般に異なる材料からできているため、所与の親和性分子中の化学官能基XおよびYは一般には同一でないが、同一でもよい。

【0018】親和性層の1つの例は、 $(CH_3O)_3Si-CH_2-CH_2-CH_2-SH$ で表すことができるトリスメトキシシリルプロパンチオールであり、これは貴金属で被覆されたナノクリスタルを選択的に酸化ケイ素表面に結合する。

【0019】本願では、「実質的に均一な直径」とは、磁性粒子がその平均直径の10%未満の標準偏差で特徴付けられる直径を有することを意味するものと理解されたい。

#### 【0020】本発明はまた、

- a) 50nmを超えない実質的に均一な直径を有し、元素Co、Fe、Ni、Mn、Sm、Nd、Pr、Pt、Gd、前記元素の金属間化合物、前記元素の二元合金、前記元素の三元合金、Fe以外の少なくとも1種の前記元素をさらに含むFe酸化物、バリウム・フェライトおよびストロンチウム・フェライトからなる群から選択された磁性材料を含む、有機安定剤材料で被覆された磁性粒子の溶媒中分散液を調製するステップと、

b) 前記分散液を前記基板の前記表面に塗布するステップと、

c) 前記溶媒を蒸発させて、前記基板の前記表面上に前記有機安定剤材料で被覆され、前記有機安定剤材料により前記表面上に実質的に均一な間隔に維持された前記磁性粒子の層を形成するステップとを含む、基板表面上に磁気記憶媒体を形成する方法を提供する。

【0021】この方法はさらに、

d) 有機安定剤材料を除去するステップと、

e) 磁性粒子の上に、任意選択で耐摩耗性であってもよい接着性被覆を付着させて、それを前記実質的に均一な間隔に維持するステップとを含むことが好ましい。

【0022】任意選択で、有機安定剤材料の除去は加熱、ドライ・エッチング、および真空の少なくとも1つを用いる蒸発によって実施される。

【0023】有機安定剤材料は、式R-Xで表される長鎖有機化合物を含み、式中Rが1) 6~22個の炭素原子を含む直鎖または分岐状の hidrocarbon 鎖、および2) 6~22個の炭素原子を含む直鎖または分岐状のフルオロカーボン鎖からなる群から選択されたものであり、Xがカルボン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、スルホン酸、スルフィン酸、およびチオールから選択されることが好ましい。有機安定剤材料の望ましい選択肢はオレイン酸である。

【0024】

【発明の実施の形態】図1は、各黒点が単一の直径8 nmの粒子である、Co粒子の規則的単層の透過電子顕微鏡(TEM)写真である。黒点は粒子の間のより明るい領域として見える有機安定剤層により規則的に分離されている。TEMはPhilips社のEM420顕微鏡で120 kVの電子線エネルギーで記録された。

【0025】図2は、基板5上にnmスケールの磁性粒子1の周期的配列または層4を作成し、次いで層4内のその位置で粒子1を安定化させる、本発明の磁気記憶媒体を形成する一般的製造方法を示す。

【0026】まず、マレイおよびスンの前記の特許出願第09/127, 005号の方法に従って直径5~20 nm程度の強磁性粒子(「ナノ粒子」)1の単分散サンプルを作成する。粒子1は有機安定剤層3で囲まれた無機コア2からなる。有機安定剤層3を正しく選択すると、粒子1はドデカンなどの hidrocarbon 溶媒に可溶となる。前記のマレイらの特許出願第09/127, 005号の方法に従ってドデカンとドデカンに溶解した前記の強磁性粒子1とを入れた容器を作成する。好都合な例として、前記粒子1の濃度をドデカン0.01リットル中に粒子約0.1グラムとすることができる。

【0027】本発明で使用する磁性ナノ粒子は、元素Co、Fe、Ni、Mn、Sm、Nd、Pr、Pt、Gd、前記元素の金属間化合物、前記元素の二元合金、前記元素の三元合金、Fe以外の少なくとも1種の前記元

素をさらに含むFe酸化物、バリウム・フェライトおよびストロンチウム・フェライトからなる群から選択された磁性材料を含む。

【0028】任意選択で、粒子はCoPt合金(Co<sub>n</sub>Pt, n=1, 3, または0.33)でよいが、CoPt(n=1)が最も作り易く、前記合金の組成はナノ粒子全体で均質である。任意選択で、各粒子1は貴金属層(Pt, Au, Ag, Pdの「シェル」)で囲まれた強磁性コア(Co, Fe, Ni)からなる2層構造を有する。このような貴金属のシェルは磁性コアを酸化に対して保護し、また粒子1と基板5の表面の間で共有結合を形成するのにとも有用である。好ましい基板はSiウエハまたはガラス基板であり、必要条件は表面が平坦であることである。理想的には、基板の二乗平均粗さは、今後「D」と呼ぶ粒子直径に近い値であるべきである。

【0029】本発明の磁性ナノ粒子1の直径Dは5~15 nmであることが好ましい。本発明の重要な特徴は、単層4の最適な規則的周期的形成は、粒子1が実質的に均一の直径を有するとき、すなわち、ナノ粒子のサイズ分布が狭いときに最もよく達成されることである。具体的には、粒子直径の分布の標準偏差が10%未満であることが望ましく、7%以下であることがより好ましい。たとえば、図1に示す単層は5%のサイズ分布を有するCo粒子からなる。粒子直径の分布は10%未満であることが望ましい。この分布は7%(または以下)であることがより好ましい。この狭いサイズ分布が最適であるが、より広いサイズ分布および不完全な規則性を持つ単層配列も本発明に従って形成することができる。

【0030】図2に示すように、粒子1は上述の無機磁性コア2を含み、有効厚み約1~5 nm、より好ましくは2~4 nmの有機安定剤層3で囲まれる。この有機安定剤層3に適した分子は、式R-Xで表される長鎖有機化合物を含み、式中Rは1) 6~22個の炭素原子を含む直鎖または分岐状の hidrocarbon 鎖、および2) 6~22個の炭素原子を含む直鎖または分岐状のフルオロカーボン鎖からなる群から選択されたものであり、Xはカルボン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、スルホン酸、スルフィン酸、およびチオールから選択される。前記の有機安定剤層3の有効厚みは炭素鎖長を変えることにより調節することができ、18炭素鎖を有するオレイン酸が安価で好都合な例である(有効厚み2 nm)。

【0031】ナノ粒子1の規則的な層4は、好適な任意の方法によって基板5上に単層として形成される。たとえば、マレイらによりScience, 1995, v. 270, p. 1335に記載されている均一な厚みの膜からの溶媒の低速蒸発を用いることができる。ドデカンまたは他の好適な溶媒は、風乾またはオープン中で約40°C(またはこれよりやや高い温度)に加熱することにより除去される。本発明の規則的配列は、溶媒がゆっくり除去されるにつれて形成され、前記配列の形成の推進力は互いに隣接するC

○粒子1のオレイン酸有機安定剤層3の間の吸引力である。粒子と溶媒の両方を含む分散液の均一な厚みの膜を被覆するには、ディップ・コーティング、スピン・コーティング、および制御された速度で基板表面に平行に移動するブレードを用いるコーティングを含むが、それだけには限定されないいくつかの方法を使用することができる。

【0032】あるいは、M. C. ペティ (M. C. Petty) の「Langmuir-Blodgett Films, an Introduction」、copyright 1996 by Cambridge Univ. Press, NY. ISBN# 0 52141396 6に記述されているLangmuir-Blodgett集合法を粒子の規則的単層を形成するのに使用することができる。

【0033】ここまでは湿式化学処理を使用してきたが、これ以降は乾式真空系の処理法を使用することに留意されたい。サンプルをプラズマ強化化学気相付着 (PECVD) 装置または類似のプラズマ反応器に入れる。有機安定剤被覆3は望むならここで除去することができる (図2のステップ1参照)。ステップ1の好適な方法は、真空下加熱、紫外光露光、および酸素プラズマへの曝露である。(後者の方法を用いる場合、磁性ナノ粒子1の層4から酸化物を除去するのに水素プラズマ曝露を用いる。) あるいは、前記の有機安定剤被覆3をそのまま残すこともできる。

【0034】規則的層配列4が乱される前、およびnmスケールの粒子の再配置が生じる前に、ここでカプセル化ステップ (図2のステップ2参照) で保護被覆7を付着させて単層4のナノ粒子1をその場に保持し、層4を保護する。被覆7は硬く、基板5に接着しなければならない。保護被覆7に好適な材料には、ダイヤモンド様炭素 (DLC)、アモルファスCまたはSi、および酸化アルミニウムや酸化ケイ素などの酸化物が含まれる。被覆7として好ましい材料は、基板5を約100~300℃に加熱し、サンプルをヘキサシラン・プラズマ (または類似の炭素源分子) に曝すことによって付着されるダイヤモンド様炭素 (DLC) である。被覆7の好ましい厚みは少なくとも10nmであり、厚みを20~50nmとするのが好都合である。被覆7は当業者に周知の好適な方法のどれを用いても付着できることを理解されたい。たとえば、ある方法ではプラズマ強化化学気相付着 (PECVD) 装置、または反応性スパッタ装置を使用する。さらに、粒子1から有機安定剤層3を除去するのに用いたのと同じチャンバまたは装置中で被覆7を付着させると好都合である。

【0035】図3は本発明の好ましい実施形態の図2 (保護被覆7は図示せず) のステップ1の後の平面図を示す。ナノ粒子1の形状のビット間の好ましい間隔Bはこの実施例では約12nmであり、各C○ナノ粒子ビットの好ましい直径(D)は8nm、粒子間の好ましい距離(E)は約4nmである。(距離Eは被覆除去前の有

機被覆の有効厚みの2倍、図2(A)参照。) 1磁性粒子/ビットを用いて得られる情報密度は平方インチ当たり $6 \times 10^{12}$  (6Tビット) である。これに対して、磁性nmスケール粒子ではなく磁性薄膜を用いる現在の技術は平方インチ当たり $10^9 \sim 10^{10}$  (1~10Gビット) 程度の密度を提供する。

【0036】前記の各実施形態では、nmスケールの粒子の規則的配列、具体的には単一層に配列した磁性粒子を効率的に使用する。本発明の規則的配列の別の実施形態ではこのようなnmスケールの粒子の多重層を使用できることを理解されたい。各磁気記録ビットに2より大きな値、たとえば3または4の値が割り当てられ、したがってより大きい情報記憶密度が達成される、多値記録方式を使用するとき、磁性粒子の多重層に基づく磁気記録媒体は特に有用である。図4および図5に示す磁気記録媒体は、3値記録方式の簡単な場合に有用であり、この場合、各ビットの3つの磁気状態が定義され、この3つの磁気状態は、全ての粒子の磁気モーメントが上向きで平行、全ての粒子の磁気モーメントが下向きで平行、および1/2の粒子のスピンの上向きで1/2の粒子のスピンの下向きである。粒子の多層は単に配列され、単層よりも単位面積当たりで多くの磁性粒子を配置し、その結果、所与のビット面積当たりより大きい磁化信号が得られる。

【0037】図4は単分散nmスケールC○粒子1の多層4Aに基づく磁気記録媒体の断面図である。図4に示すように、この記録媒体は、基板5、アンダーコート6 (基板上の被覆)、最密充填nmスケール粒子1の多層4A、および保護オーバーコート7からなる。基板5は (ガラスまたはSiウエハなど) 硬質であっても、また (ポリマー・プラスチック・ディスクなど) 軟質であってもよい。規則的な多層の形成を促進し、粒子1と基板5の間の化学結合の形成を可能にするために基板5に塗布されるアンダーコート6は、式X-R-Yの二官能性分子を含む親和性材料を含むことが好ましく、式中、Rは3~22個の炭素原子のヒドロカーボン鎖およびフルオロカーボン鎖から選択され、XおよびYは

スルホン酸	R-SO <sub>2</sub> OH
スルフィン酸	R-SOOH
ホスフィン酸	R <sub>2</sub> POOH
ホスホン酸	R-OP(O)(OH) <sub>2</sub>
カルボン酸	R-COOH
チオール	R-SH
トリスメトキシシラン	R-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
トリエトキシシラン	R-Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
トリクロロシラン	R-SiCl <sub>3</sub>

から選択される。多層4Aは、ドデカンなどの溶媒中のnmスケールの粒子の溶液である均等な厚みの膜から溶媒を蒸発させることによりアンダーコート6上に形成することが好ましい。



【0038】図4中のnmスケールの粒子1は、図2に関して上に述べたような化学組成およびサイズ分布を有することが好ましい。概して磁性材料は、元素Co、Fe、Ni、Mn、Sm、Nd、Pr、Pt、Gd、前記元素の金属間化合物、前記元素の二元合金、前記元素の三元合金、Fe以外の少なくとも1種の前記元素をさらに含むFe酸化物、バリウム・フェライトおよびストロンチウム・フェライトからなる群から選択すべきである。より具体的には、粒子は強磁性遷移金属（Co、Fe、またはNi）から構成することが好ましく、あるいはCo、Fe、およびNiの二元合金またはこれらの元素の三元合金である。任意選択で、粒子はCoPt合金（ $\text{Co}_n\text{Pt}$ 、 $n=1, 3$ 、または0.33）とすることもでき、CoPt（ $n=1$ ）が最も作り易く、前記合金の組成はナノ粒子全体に均質である。任意選択で、各粒子は貴金属層（Pt、Au、Ag、Pdの「シェル」）で囲まれた強磁性コア（Co、Fe、Ni）からなる2層構造を有する。粒子の直径は5～15nmでなければならず、粒子直径分布の標準偏差は7%未満が好ましく、5%（以下）が最も好ましい。

【0039】図5は2層の規則的単分散nmスケールのCo粒子1からなり、nmスケールの粒子1の層4Bと4Cの間に付着した保護被覆7Bを有する別の磁気記録媒体の断面図である。図5に示すように、この記録媒体は、基板5、基板上のアンダーコート6（上述のように親和性材料が好ましいが必ずしもそうである必要はない）、nmスケールの粒子1の第1の層4B（図3のような規則的配列）、第1の保護被覆層7B、nmスケールの粒子1の第2の層4C（図3に示すような別の規則的配列）、および第2の保護被覆層7Cを含む。基板5は（ガラスまたはSiウエハなど）硬質であっても、また（ポリマー・プラスチック・ディスクなど）軟質であってもよい。被覆6（「アンダーコート」）は規則的多層の形成を促進するために基板に付着される。第1のオーバーコート7Bの厚みを調節して、第1の規則的単層4Bと第2の単層4Cとの相互作用を変化させることができる。

【0040】任意選択で、容易に理解できるように図6の構造をより多くの層で続けることができる。

【0041】図6は、各黒点が単一の直径8nmのCo粒子である、図4のCo粒子の規則的な多層の透過電子顕微鏡（TEM）写真である。最上層が黒く見え、失われたCo粒子が白い矢印で強調されている（これは規則的多層配列中の欠陥である）。下の第2層は灰色の点に見える。図4の多層4Aは、規則的単層の形成を示す図2を参照して上に述べたのと同じ粒子の溶液から溶媒を蒸発することにより形成されるが、多層の場合には粒子の移動性を増大させ溶媒をより速い速度で除去するために、より高い温度を用いることが好ましい。たとえば、図6にTEM写真を示す多層は60℃で調製したもので

ある。

【0042】本明細書で指摘したように、基板5上の「アンダーコート」層6は、粒子1と基板5の間に化学結合の形成を可能にする親和性材料を含むことができる。このような親和性材料は、式 $\text{X}-\text{R}-\text{Y}$ の二官能性分子を含み、式中、Rは3～22個の炭素原子を含むハイドロカーボン鎖およびフルオロカーボン鎖から選択され、XおよびYは

スルホン酸	$\text{R}-\text{SO}_2\text{OH}$
スルフィン酸	$\text{R}-\text{SOOH}$
ホスフィン酸	$\text{R}_2\text{POOH}$
ホスホン酸	$\text{R}-\text{OPO}(\text{OH})_2$
カルボン酸	$\text{R}-\text{COOH}$
チオール	$\text{R}-\text{SH}$

トリスメトキシシラン  $\text{R}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

トリエトキシシラン  $\text{R}-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$

トリクロロシラン  $\text{R}-\text{SiCl}_3$

から選択される。この二官能性分子の一端には、SiO<sub>2</sub>および金属酸化物表面と共有結合するトリアルコキシシラン基（トリメトキシシランおよびトリエトキシシランが好ましい）があることが好ましい。ガラス基板、またはSiO<sub>2</sub>で被覆したSiウエハ、または基板上の金属酸化物被覆を用いることが好ましい。二官能性分子の他端には、カルボン酸、ホスホン酸、スルフィン酸、スルホン酸、ホスフィン酸またはチオール基があることが好ましい。カルボン酸およびチオールの場合、これらの基はそれぞれ金属nmスケール粒子またはその粒子上の貴金属（金、銀、白金、またはパラジウム）被覆と強いカルボキシレート結合またはチオレート結合を形成する。両端の間にはハイドロカーボン鎖がある。

【0043】基板の異なる領域の性質を局所的に修飾する一般的な方法を図7に示す。図7は本発明の方法を示し、この方法により基板表面の選択された領域にnmスケールの粒子の規則的単層を形成する一方、表面の残りの領域は前記粒子がない状態で残すことができる。この方法によれば、nmスケールの粒子1の規則的配列（層4）の選択的配置により、基板5の選択された領域を所望の性質を持つようにすることができる。粒子1の選択的配置を達成するために、基板上のアンダーコート層6は（粒子1と基板5の間に化学結合の形成を可能にする）親和性材料を含み、このアンダーコート層6（親和性被覆）は標準のリソグラフィ法を用いて図7のステップAに示すようにパターン化される。親和性被覆のパターンは、幾何形状または図7に示すような任意の形状など、どのような形状を有することもできる。

【0044】図7のステップAのように親和性層6をパターン化した後、図2に関して上述した方法によってnmスケール粒子の規則的単層配列が形成される。パターン化された親和性被覆を用いる製造工程の結果が図7のステップBであり、ここでは次に、親和性被覆6で覆わ

れた選択された領域内にのみnmスケールの粒子1の規則的な層4が形成される。このため、選択された領域はnmスケールの粒子層4の性質を有する。親和性被覆のない残りの領域は基板5の元の表面の性質を維持する。

【0045】まとめとして、本発明の構成に関して以下の事項を開示する。

【0046】(1) a) 表面を有する基板と、  
b) 前記表面上に実質的に均一な間隔に配置され、50nmを超えない実質的に均一な直径を有し、元素Co、Fe、Ni、Mn、Sm、Nd、Pr、Pt、Gd、前記元素の金属間化合物、前記元素の二元合金、前記元素の三元合金、Fe以外の少なくとも1種の前記元素をさらに含むFe酸化物、バリウム・フェライト、およびストロンチウム・フェライトからなる群から選択された磁性材料を含む粒子の層と、  
c) 前記粒子を囲み、前記表面に付着して前記の実質的に均一な間隔で維持するための被覆と、を含む磁気記憶媒体。

(2) 前記磁気記憶媒体が、前記粒子上に配置された耐摩耗性被覆を備える、上記(1)に記載の磁気記憶媒体。

(3) 前記粒子が金、銀、白金、およびパラジウムからなる群から選択された貴金属材料で被覆される、上記(1)に記載の磁気記憶媒体。

(4) 前記耐摩耗性被覆が、ダイヤモンド様炭素、アモルファス炭素、アモルファス・シリコン、酸化アルミニウム、および酸化ケイ素からなる群から選択された材料を含む、上記(2)に記載の磁気記憶媒体。

(5) 前記層が前記粒子の単層を含む、上記(1)に記載の磁気記憶媒体。

(6) 前記層が、前記基板の前記表面から複数の距離に実質的に均一な間隔で配置された粒子で形成された多層を含む、上記(1)に記載の磁気記憶媒体。

(7) 前記粒子層と前記基板との間に前記基板の前記表面の少なくとも一部を覆う選択されたパターンで配置され、前記表面を覆う前記選択されたパターンで前記粒子を優先的に引きつけて保持するように適合された親和性材料を含む親和性層を備える、上記(1)、(5)または(6)のいずれか1つに記載の磁気記憶媒体。

(8) 前記親和性材料は、式 $X-R-Y$ の二官能性分子を含み、式中Rが3~22個の炭素原子を含む hidrocarbon 鎖およびフルオロcarbon 鎖から選択され、XおよびYが

スルホン酸	$R-SO_2OH$
スルフィン酸	$R-SOOH$
ホスフィン酸	$R_2POOH$
ホスホン酸	$R-OPO(OH)_2$
カルボン酸	$R-COOH$
チオール	$R-SH$
トリスメトキシシラン	$R-Si(OCH_3)_3$

トリスエトキシシラン  $R-Si(OCH_2CH_3)_3$   
トリクロロシラン  $R-SiCl_3$

から選択される、上記(7)に記載の磁気記憶媒体。

(9) 前記基板の前記表面が二酸化ケイ素であり、前記粒子が、金、銀、白金、およびパラジウムからなる群から選択された貴金属で被覆され、前記親和性材料が式 $(CH_3O)_3Si-CH_2-CH_2-CH_2-SH$ を有するトリスメトキシシリルプロパンチオールを含む、上記(8)に記載の磁気記憶媒体。

(10) 前記粒子が20nmを超えない直径を有する、上記(1)に記載の磁気記憶媒体。

(11) 前記粒子がその平均の10%未満の標準偏差で特徴付けられる直径を有する、上記(1)に記載の磁気記憶媒体。

(12) 前記層がさらに、前記被覆の上に配置された前記粒子の第2の単層を含む、上記(5)に記載の磁気記憶媒体。

(13) a) 50nmを超えない実質的に均一な直径を有し、元素Co、Fe、Ni、Mn、Sm、Nd、Pr、Pt、Gd、前記元素の金属間化合物、前記元素の二元合金、前記元素の三元合金、Fe以外の少なくとも1種の前記元素をさらに含むFe酸化物、バリウム・フェライト、およびストロンチウム・フェライトからなる群から選択された磁性材料を含み、有機安定剤材料で被覆した磁性粒子の溶媒中分散液を調製するステップと、  
b) 前記基板の前記表面に前記分散液を塗布するステップと、  
c) 前記溶媒を蒸発させて、前記基板の前記表面上に前記有機安定剤材料で被覆され、前記有機安定剤材料により前記表面上に実質的に均一な間隔に維持された前記磁性粒子の層を形成するステップとを含む、基板の表面上に磁気記憶媒体を形成する方法。

(14) d) 前記有機安定剤材料を除去するステップと、  
e) 前記粒子の上に接着性被覆を付着させ、それを前記の実質的に均一な間隔に維持するステップとをさらに含む、上記(13)に記載の方法。

(15) 前記有機安定剤材料を除去するステップ(d)が、加熱、ドライ・エッチング、および真空の少なくとも1つを用いて実施される、上記(14)に記載の方法。

(16) 前記有機安定剤材料が、式 $R-X$ の長鎖有機化合物を含み、式中Rが1) 6~22個の炭素原子を含む直鎖または分岐状の hidrocarbon 鎖、および2) 6~22個の炭素原子を含む直鎖または分岐状のフルオロcarbon 鎖からなる群から選択されたものであり、Xがカルボン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、スルホン酸、スルフィン酸、およびチオールから選択される、上記(13)に記載の方法。

(17) 前記有機安定剤材料がオレイン酸を含む、上記

(13)に記載の方法。

(18)前記接着性被覆が、ダイヤモンド様炭素、アモルファス炭素、アモルファス・シリコン、酸化アルミニウム、および酸化ケイ素からなる群から選択された耐摩耗性材料を含む、上記(14)に記載の方法。

(19)ステップ(b)の前に、前記基板の前記表面の少なくとも一部を覆って選択されたパターンで親和性層を塗布する別のステップを含み、前記親和性層が前記表面上の前記選択されたパターンで前記粒子を優先的に引きつけ、かつ保持するように選択された親和性材料からなり、前記親和性材料が式 $X-R-Y$ の二官能性分子を含み、式中Rが3~22個の炭素原子を含む hidroカーボン鎖およびフルオロカーボン鎖から選択され、XおよびYが

スルホン酸	$R-SO_2OH$
スルフィン酸	$R-SOOH$
ホスフィン酸	$R_2POOH$
ホスホン酸	$R-OPO(OH)_2$
カルボン酸	$R-COOH$
チオール	$R-SH$
トリスメトキシシラン	$R-Si(OCH_3)_3$
トリスエトキシシラン	$R-Si(OCH_2CH_3)_3$
トリクロロシラン	$R-SiCl_3$

からなる群から選択される、上記(13)に記載される方法。

【図面の簡単な説明】

【図1】(単一の粒子からではなく)規則的単層からの電子回折パターンを示す挿入図を伴う、各黒点が直径8nmのC<sub>60</sub>粒子である、C<sub>60</sub>粒子の規則的単層の透過電

子顕微鏡(TEM)写真である。

【図2】基板上に本発明の磁気記憶媒体を形成する製造方法の全体的ステップを示す図である。

【図3】図2で形成される磁気記憶媒体の平面図である。

【図4】単分散nmスケールのC<sub>60</sub>粒子の多層に基づく磁気記憶媒体の断面図である。

【図5】単分散nmスケールのC<sub>60</sub>粒子の2つの配列された単層に基づく別の磁気記憶媒体の断面図である。

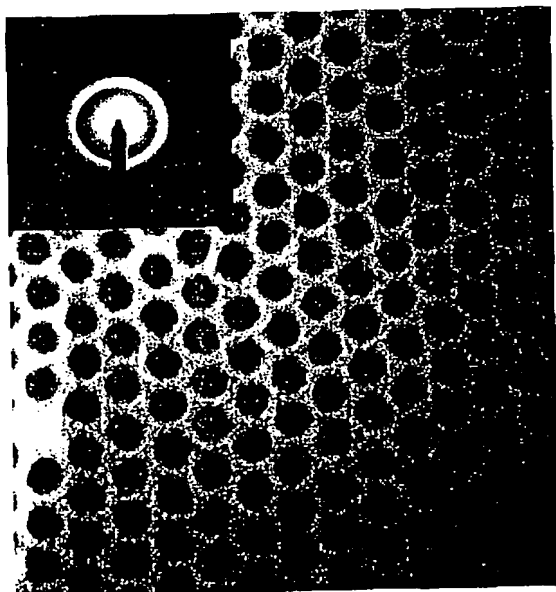
【図6】各黒点が単一の直径8nmのC<sub>60</sub>粒子である、図4のC<sub>60</sub>粒子の規則的多層の透過電子顕微鏡(TEM)写真である。

【図7】本発明の方法により基板表面の選択された領域にのみnmスケールの粒子の規則的単層を形成するステップを示す図である。

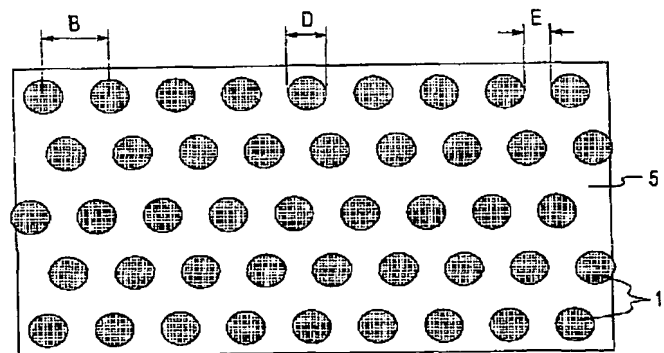
【符号の説明】

- 1 強磁性粒子
- 2 コア
- 3 有機安定剤層
- 4 単層
- 4A 多層
- 4B 第1の保護被覆層
- 4C 第2の保護被覆層
- 5 基板
- 6 アンダーコート
- 7 保護オーバコート
- 7B 第1の保護被覆層
- 7C 第2の保護被覆層

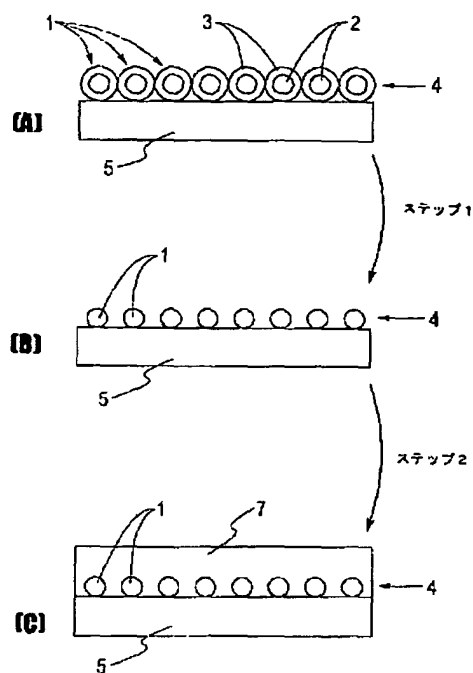
【図1】



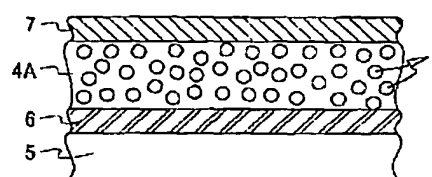
【図3】



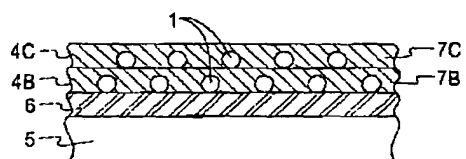
【図 2】



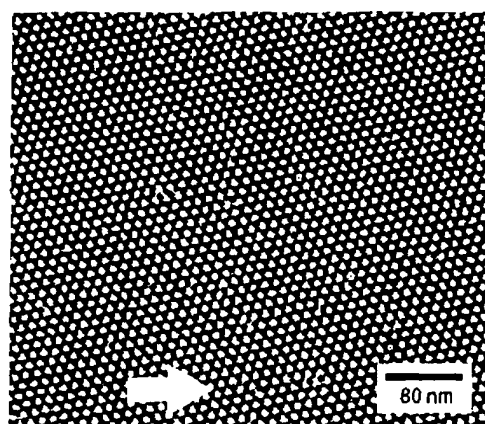
【図 4】



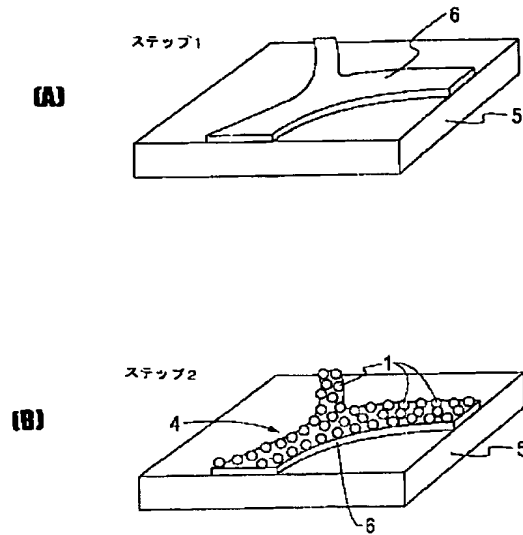
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72) 発明者 チャールズ・ティー・ブラック  
アメリカ合衆国10603 ニューヨーク州ホ  
ワイト・プレーンズ パーク・アベニュー  
30

(72) 発明者 スティーブン・エム・ゲイツ  
アメリカ合衆国10562 ニューヨーク州オ  
シニング イニングウッド・ロード 22

(72) 発明者 クリストファー・ビー・マレイ  
アメリカ合衆国10024 ニューヨーク州ニ  
ューヨーク ウェスト・エイティナイン  
ス・ストリート 250 アpartment 10  
ビー

(72) 発明者 ショウヘン・スン  
アメリカ合衆国10562 ニューヨーク州オ  
シニング ウォールデン・ロード 38 1  
／2 アpartment シー 2-7